# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2001-284060

(43)Date of publication of application : 12.10.2001

(51)Int.Cl.

U 201 2.1.15 . 1 10

H05B 33/28 C23C 14/48 H05B 33/10 H05B 33/14

H05B 33/22

(21)Application number: 2000-091915

(71)Applicant: HONDA MOTOR CO LTD

(22) Date of filing:

29.03.2000

(72)Inventor: ISHII SATOSHI

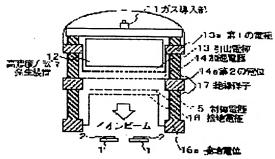
TSUGE HODAKA AIKAWA KOUICHIRO KOMATSUZAKI AKIHIRO

SHIMADA YOICHI

# (54) TRANSPARENT ELECTRODE AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a transparent electrode keeping a high work function for a long period by improving the work function.

SOLUTION: A transparent electrode composed of a transparent substrate and a transparent conductive film, formed on the transparent substrate, into which oxygen ion in the state of a plasma is injected, is provided. Oxygen ion is injected by using a bucket ion source. The work function of the transparent conductive film is 5.5 eV or more. Further, the material of the transparent conductive film is made of conductive oxide.



### **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

### (19)日本国特許庁 (JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出題公開番号 特開2001-284060 (P2001-284060A)

(43)公開日 平成13年10月12日(2001.10.12)

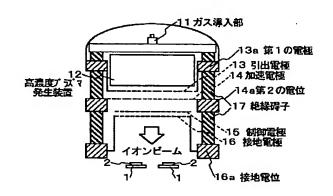
(51) Int.Cl.7								
(01) 1110 011		識別配号	FI H05B 33/28			テーマコード(参考) 3 K 0 0 7		
H05B :	33/28 14/48							
C 2 3 C			C23C 1	4/48		Z 4K029		
H05B 3	33/10		H05B 3	3/10				
	33/14			3/14		A		
:	33/22		3:		C			
		·		•	請求項の数9	_	(全 10 頁)	
(21)出願番号		特願2000-91915(P2000-91915)	(71)出顧人	0000053	26			
				本田技	开工業株式会社			
(22)出顧日		平成12年3月29日(2000.3.29)		東京都洋	<b>性区南青山二丁</b>	31番	1 号	
			(72)発明者	石井 耳	**			
				埼玉県教	火山市新狭山1	<b>丁目10</b> 7	<b>発地1</b> ホン	
					ジニアリング株式			
			(72)発明者					
				埼玉県独	夹山市新狭山1	<b>丁目10</b> 3	<b>幹地1</b> ホン	
					ジニアリング株			
			(74)代理人	1001028	64		•	
						外1名)	•	
							最終頁に続	

# (54)【発明の名称】 透明電極および有機エレクトロルミネッセンス素子

### (57)【要約】

【課題】 仕事関数を向上させ、長時間高い仕事関数を 有する透明電極を提供する。

【解決手段】 透明基板と、透明基板上に設けられた透明導電膜からなり、透明導電膜にプラズマ化された酸素イオンが注入された透明電極を提供する。この酸素イオンの注入は、バケット型イオン源を用いて行われる。また、この透明導電膜の仕事関数は5.5eV以上である。さらにまた、透明導電膜の材料は、導電性酸化物からなる。



#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明基板と、

前記透明基板上に設けられた透明導電膜からなり、前記 透明導電膜にブラズマ化された酸素イオンが注入され た、

#### 透明電極。

【請求項2】 請求項1 に記載の透明電極において、 前記酸素イオンの注入は、バケット型イオン源を用いて 行われる、

#### 透明電極。

【請求項3】 請求項1または2に記載の透明電極において、

前記透明導電膜の仕事関数は5.5eV以上である、 透明電極。

【請求項4】 請求項1から3のいずれか1項に記載の透明電極において、

前記透明導電膜の材料は、導電性酸化物からなる、透明電極。

【請求項5】 請求項1から4のいずれか1項に記載の 前記诱明電極と、

前記透明電極上に設けられた有機層と、ととで、前記有機層は発光層を含み、

前記有機層上に設けられた陰極と、

からなる有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項6】 請求項5 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、

前記有機層は、前記透明電極上に設けられた正孔輸送層を含み、

前記正孔輸送層の材料のイオン化ポテンシャルは5.4eV 以上である、

有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項7】 (a)酸素を含む気体からプラズマ化された酸素イオンを生成するステップと、

- (b)前記酸素イオンを取り出して加速させるステップ ト
- (c)透明基板上に設けられた透明導電膜に、前記加速 させられた酸素イオンを注入するステップと、 からなるイオン注入方法。

【請求項8】 請求項7に記載のイオン注入方法におい

前記(a)から(c)ステップは、バケット型イオン源 を用いて行われる、

イオン注入方法。

【請求項9】 請求項7または8に記載のイオン注入方法において、

前記透明導電膜の材料は、導電性酸化物からなる、

イオン注入方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、透明電極とそれを 50 る。

用いた有機エレクトロルミネッセンス素子に関し、さら に詳しくは、表面の仕事関数を向上させた透明電極とそ れを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子に関す る。

[0002]

【従来の技術】現在、有機エレクトロルミネッセンス素子が注目されている。有機エレクトロルミネッセンス素子は、面発光を行う、低印加電圧でも高輝度で発光する、薄型化や軽量化が可能である、大面積の発光素子の製造可能性が高い、および発光材料に多様な材料を合成して使用することができるためにフルカラー表示の実現可能性が高いという特徴を有する。

【0003】有機エレクトロルミネッセンス素子は、自動車、自転車等の方向指示機やテールランプ、パーソナルコンピューター、ファミリーコンピューターなどのディスプレイ、液晶表示装置のパックライト、玩具用発光素子、道路工事用夜間表示灯などの用途に用いられることが予想される。

【0004】有機エレクトロルミネッセンス素子では、上記用途への実用化のために、高輝度で発光すること、および低印加電圧で駆動することが求められている。
【0005】従来、有機エレクトロルミネッセンス素子として、陽極/発光層/陰極の構造からなる単層有機エレクトロルミネッセンス素子が知られている。この有機エレクトロルミネッセンス素子は、以下に示す原理に従って発光する。陰極から電子が発光層に注入される。陽極から正孔が発光層に注入される。注入された電子と正孔が発光層内で再結合するときに、有機エレクトロルミネッセンス素子は発光する。

30 【0006】他に、種々の構造を持った有機エレクトロルミネッセンス素子が開発されている。例えば、陽極/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/陰極からなる多層積層構造の有機エレクトロルミネッセンス素子などが挙げられる。とこで、正孔輸送層/発光層/電子輸送層の各層は薄膜として形成されている。

【0007】正孔翰送層は陽極から注入される正孔を発光層まで翰送するための層である。電子翰送層は陰極から注入される電子を発光層まで輸送するための層である。発光層は正孔翰送層と電子翰送層との間に設けられている。発光層は発光剤を含み、発光層はこの発光剤を低分子あるいは高分子化合物中に分散させている。この発光剤は蛍光物質からなり、特に、高い発光量子効率を有する蛍光物質単体からなることが望ましい。この発光材は、色素レーザー用の色素、蛍光増白剤、あるいは紫外線照射により蛍光を示す蛍光物質の中から任意に選択される。

【0008】他に、多層積層構造であって、正孔阻止層、電子注入層、正孔注入層のうち少なくとも1層を含む有機エレクトロルミネッセンス素子が従来知られてい

【0009】特開平3-137186号公報には、陽極 /正孔注入輸送層/発光層/正孔阻止層/陰極からなる 多層積層構造の有機エレクトロルミネッセンス素子が開 示されている。正孔阻止層は、発光層と陰極との間に設 けられる。有機エレクトロルミネッセンス素子が正孔阻 止層を含まない場合、発光層内で発光に寄与することの ない正孔は、発光層を通過して陰極に至る。正孔阻止層 は、発光に寄与しない正孔を発光層内に閉じ込める。と の結果、正孔阻止層を含む有機エレクトロルミネッセン ス素子は、発光に寄与する正孔を発光層内に多く閉じ込 めることを可能にし、発光層で高い発光効率を得る。

【0010】電子注入層は、発光層と陰極の間あるいは 正孔阻止層と陰極の間に設けられる。電子注入層は、陰 極から発光層への電子の注入を容易にする。正孔注入層 は、発光層と陽極の間に設けられる。正孔注入層は陽極 から発光層への正孔の注入を容易にする。

【0011】さて、陽極から発光層へ正孔注入効率を向上させるためには、ITO膜表面の仕事関数は高いほうが望ましい。

【0012】従来の有機エレクトロルミネッセンス素子 20 は、陽極に透明な絶縁基板上に設けられているITO (酸化錫インジウム)膜を用いることが多い。従来用いられているITO膜表面の仕事関数は4.6~4.8eVである

【0013】ITO膜表面の仕事関数を高める従来技術が特開平8-167479号公報に開示されている。との従来技術によると、まず、スパッタ法、電子ビーム蒸着法、プラズマCVD法などによって、ITO薄膜は非晶質に近い形で絶縁基板上に形成される。次に、とのITO薄膜は減圧下または非酸化雰囲気下100~150℃でアニールされる。その後、このITO薄膜は酸化性雰囲気下100~500℃でアニールされる、またはプラズマ照射される。上記処理後のITO薄膜は、仕事関数を5.1~6.0 eVに高められる。

【0014】上記処理後のITO薄膜は、時間の経過と 共に仕事関数が急激に低下する。このため、このITO 薄膜を陽極とする有機エレクトロルミネッセンス素子を 形成する場合、陽極と接する層のイオン化ポテンシャル が5.5eV以上であるとき、陽極から正孔を注入する際の 注入障壁は高くなる。

[0015]

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、仕事 関数を向上させた透明電極を提供することにある。

【0016】本発明の他の目的は、長時間高い仕事関数を有する透明電極を提供するととにある。

【0017】本発明のさらに他の目的は、高輝度で低電 圧駆動が可能な有機エレクトロルミネッセンス素子を提 供することにある。

【0018】本発明の別の目的は、電極からの電荷の注 本発明における透明電極は、対 入効率を向上させることが可能な有機エレクトロルミネ 50 透明導電膜2から構成される。

ッセンス素子を提供することにある。

[0019]

【課題を解決するための手段】その課題を解決するための手段が、下記のように表現される。その表現中の請求項対応の技術的事項には、括弧()付きで、番号、記号等が添記されている。その番号、記号等は、請求項対応の技術的事項と実施の複数・形態のうち少なくとも1つの技術的事項との一致・対応関係を明白にしているが、その請求項対応の技術的事項が実施の形態の技術的事項に限定されるととを示すためのものではない。

【0020】上記の課題を解決するために、本発明によると、透明基板(1)と、透明基板(1)上に設けられた透明導電膜(2)からなり、透明導電膜にプラズマ化された酸素イオンが注入された透明電極を提供する。 【0021】上記の透明電極において、酸素イオンの注入は、バケット型イオン源を用いて行われることが可能

である。 【0022】上記の透明電極において、透明導電膜 (1)の仕事関数は5.5eV以上である。

【0023】上記の透明電極において、透明導電膜

(1)の材料は、導電性酸化物からなる。

【0024】また、上記の課題を解決するために、本発明によると、上記の透明電極(21)と、透明電極(21)と、透明電極(21)上に設けられた有機層(22)と、ここで、有機層(22)上に設けられた陰極(23)とからなる有機エレクトロルミネッセンス素子を提供する。

【0025】上記の有機エレクトロルミネッセンス素子 において、有機層(22)は、透明電極(21)上に設 けられた正孔輸送層を含み、正孔輸送層の材料のイオン 化ポテンシャルは5.4eV以上である。

【0026】さらに、上記の課題を解決するために、本発明によると、(a)酸素を含む気体からプラズマ化された酸素イオンを生成するステップと、(b)酸素イオンを取り出して加速させるステップと、(c)透明基板上に設けられた透明導電膜に、加速させられた酸素イオンを注入するステップとからなるイオン注入方法を提供する。

【0027】上記のイオン注入方法において、(a)か 40 ら(c)ステップは、バケット型イオン源を用いて行わ れることが可能である。

【0028】上記のイオン注入方法において、透明導電 膜の材料は、導電性酸化物からなる。

[0029]

【発明の実施の形態】以下、図面を参照して、本発明に おける透明電極、およびその透明電極を使用した有機エ レクトロルミネッセンス素子を説明する。

【0030】図1は、本発明における透明電極を示す。 本発明における透明電極は、透明基板1上に設けられた 透明導電膜2から構成される。 【0031】透明基板1は、ガラスなどの透明な絶縁物から構成される。

【0032】透明導電膜2は、酸化錫、酸化インジウム、酸化鉛インジウム(ITO)などの導電性酸化物からなる。この透明導電膜2には、後述するようにイオン注入装置を用いて酸素イオンが注入されている。

【0033】図2は、イオン注入装置を示す。このイオン注入装置はバケット型イオン源である。バケット型イオン源は、ガス導入部11、高周波プラズマ発生装置12、引き出し電極13、加速電極14、抑制電極15、および接地電極16からなる。また、高周波プラズマ発生装置12、引き出し電極13、加速電極14、抑制電極15、および接地電極16は、絶縁ガラス17で覆われている。さらに、図1で示される透明電極は、接地電極16下部に離れて配置される。この透明電極は、透明導電膜2と接地電極16とが対向するように配置される。

【0034】ガス導入部11は、高周波プラズマ発生装置12へ送られる酸素を含むガスを外部から導入するための部位である。

【0035】高周波ブラズマ発生装置12は、図示しない高周波電源と接続されている。

【0036】引き出し電極13は、高周波プラズマ発生 装置12の下部に離れて設けられている。引き出し電極 13は、第1の電位13aと接続されている。ここで、 第1の電位13aは高周波プラズマ発生装置12下面部 の電位よりも高い。

【0037】加速電極14は、引き出し電極13の下部 に離れて設けられている。加速電極14は、第2の電位 14aと接続されている。とこで、第2の電位14aは 30 第1の電位13aよりも高い。

【0038】抑制電極15は、加速電極14の下部に離れて設けられている。抑制電極15は、図示しない第3の電位と接続されている。ととで、第3の電位は第2の電位14aよりも低い。

【0039】接地電極16は、抑制電極15の下部に離れて設けられている。接地電極16は、接地電位16aで接地されている。

【0040】次に、本発明におけるイオン注入方法を以下に示す。

【0041】まず、酸素を含むガスは、外部からガス導入部11を介して高周波ブラズマ発生装置12へ送られる。次に、高周波ブラズマ発生装置12は、導入された酸素を含むガスに高周波電圧を印加して酸素ブラズマを発生させる。次に、高周波ブラズマ発生装置12で生成された酸素ブラズマは、高周波プラズマ発生装置12下面部と引き出し電極13との電位差によって、高周波プラズマ発生装置12下面部と引き出し電極13との電位差によって、高周波プラズマ発生装置12から引き出し電極13へと引き出された酸素プラズマは、引き出し電極13と加速電極14との電 50 仕事関数6evを示す。

位差を受けて加速する。次に、加速電極14で加速された酸素プラズマは、加速電極14と抑制電極15との電位差を受けて減速する。最後に、抑制電極16で減速させられた酸素プラズマは、接地電極16を通過して透明導電膜に注入される。

【0042】図3は、本発明における透明電極を使用した有機エレクトロルミネッセンス素子を示す。

【0043】この有機エレクトロルミネッセンス素子は、透明電極21、発光層22および陰極23からなる。発光層22は透明電極21上に設けられる。陰極23は発光層22上に設けられる。

【0044】透明電極21は、図1に示される、透明基板1上に設けられた透明導電膜2から構成される。透明 導電膜2は、図2で示されるイオン注入装置によって酸 索プラズマを注入されている。

【0045】発光層22は、従来知られた構成、材料からなる。また、発光層22は、従来知られた多層積層構造からなることも可能である。

【0046】陰極23は、従来知られた構成、材料から 20 なる。

【0047】次に、本発明における透明電極を使用した 有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法を示す。

【0048】透明電極21は、透明基板1上に透明導電 膜2を形成する工程と、この透明導電膜2に上記に示さ れるイオン注入装置を用いて酸素プラズマを注入される 工程からなる。

【0049】発光層22は、本発明における透明電極上 に従来知られた方法で形成される。陰極23は、発光層 22上に従来知られた方法で形成される。

30 【0050】次に、本発明における透明電極と、その透明電極を使用して形成された有機エレクトロルミネッセンス素子の実施例を以下に示す。

【0051】実施例1

40

透明電極は、陽極として用いられる。透明電極は、市販のITO基板(旭硝子製、20Q/cm)に以下に示す処理を行ったものを使用する。まず、このITO基板は、最初に有機溶剤で洗浄される。洗浄されたITO基板は乾燥後、バケット型イオン源を用いて酸素イオンを注入される。このイオン注入に用いる酸素イオンは、高周波放電によって生成された酸素ブラズマを用いる。また、この酸素イオン注入は、酸素イオンへの加速電圧5kv、および酸素イオン注入時間15minという条件(条件A)下で行われる。

【0052】酸素イオン注入後のITO基板は、理研計器(株)製のフェルミ準位測定装置を用いて仕事関数を測定される。その測定結果は、仕事関数6eVを示す。

【0053】次に、そのITO基板は、空気中で時間Smin放置された後、理研計器(株)製のフェルミ準位測定装置を用いて仕事関数を測定される。その測定結果は、

【0054】次に、ポリNビニルカルバソール(PV K) 6.9mgをジクロロエタン1m1中に溶解した第1の溶液 が作成される。正孔輸送層は、第1の溶液を用いたスピ ンコート法によって、空気中で時間5min放置されたIT 〇基板上に膜厚50nmで形成される。

7

【0055】 ここで、形成された正孔輸送層は、理研計 器(株)製の表面分析装置AC-1を用いてイオン化ポテン シャルを測定される。その測定結果はイオン化ポテンシ ャル5.9eVを示す。

ェニル)  $-5 - (4 - \text{tert} - \vec{J} + \vec{$ 3, 4-オキサジアゾール (PBD) 6.25mg、蛍光物質 としてのクマリン60.25mg、およびバインダーとしての ポリスチレン6.25mgをエチルベンゼン1m7に溶解した第 2の溶液が作成される。電子輸送性発光層は、第2の溶 液を使用したスピンコート法によって、正孔輸送層上に 厚さ50nmで形成される。

【0057】陰極は、陰極材としてMgとAgを使用し た共蒸着法によって、電子輸送性発光層上に形成され る。

【0058】上記の工程によって形成された有機エレク トロルミネッセンス素子は、印加電圧10V時に輝度200cd /㎡を示した。

#### 【0059】実施例2

実施例2は、酸素イオン注入後空気中に60min放置され たITO基板を有機エレクトロルミネッセンス素子の陽 極に使用する以外、実施例1と同様の工程で有機エレク トロルミネッセンス素子を形成する。

【0060】酸素イオン注入後空気中に60min放置され たITO基板は、理研計器(株)製のフェルミ準位測定 30 れる。 装置FAC-1を用いて仕事関数を測定される。その測 定結果は、仕事関数5.9eVを示す。

【0061】また、実施例2の有機エレクトロルミネッ センス素子は、印加電圧10V時に輝度190cd/㎡を示し た。

### 【0062】実施例3

実施例3は、透明電極の処理において、酸素イオン注入 時の処理条件が異なること以外は、実施例1と同様の工 程で有機エレクトロルミネッセンス素子を形成する。実 施例3における酸素イオン注入は、加速電圧20kVおよび 40 素子は、印加電圧10V時に輝度80cd/m を示した。 注入時間15minという条件(条件B)下で行われる。

【0063】酸素イオン注入後のITO基板は、理研計 器(株)製のフェルミ準位測定装置FAC-1を用いて 仕事関数を測定される。その測定結果は、仕事関数6.0e Vを示す。

【0064】空気中で時間Smin放置されたITO基板 は、理研計器(株)製のフェルミ準位測定装置FAC-1を用いて仕事関数を測定される。その測定結果は、仕 事関数6.0eVを示す。

【0065】また、実施例3の有機エレクトロルミネッ 50 測定結果は、仕事関数5.0eVを示す。

センス素子は、印加電圧10V時に輝度190cd/㎡を示し

#### 【0066】実施例4

実施例4は、透明電極の処理において、酸素イオン注入 時の処理条件が異なること以外は、実施例2と同様の工 程で有機エレクトロルミネッセンス素子を形成する。実 施例4における酸素イオン注入は、上記条件B下で行わ れる。

【0067】酸素イオン注入後のITO基板は、理研計 【0056】次に、電子輸送剤としての2-(4-ビフ 10 器(株)製のフェルミ準位測定装置FAC-1を用いて 仕事関数を測定される。その測定結果は、仕事関数6.0e

> 【0068】空気中で時間5min放置されたITO基板 は、理研計器 (株) 製のフェルミ準位測定装置FAC-1を用いて仕事関数を測定される。その測定結果は、仕 事関数5.9eVを示す。

> 【0069】また、実施例3の有機エレクトロルミネッ センス素子は、印加電圧10V時に輝度190cd/㎡を示し た。

#### 【0070】比較例1 20

比較例1は、従来技術である。比較例1は、ITO基板 の処理以外、実施例1と同様の工程で有機エレクトロル ミネッセンス素子を形成する。

【0071】比較例1におけるITO基板は、最初に有 機溶剤で洗浄される。洗浄されたITO基板は乾燥後、 UV/オゾン洗浄される。このUV/オゾン洗浄は、ア イグラフィック社製UVオゾン洗浄装置を用いて洗浄時 間15minで行われる。上記処理の行われたITO基板 が、有機エレクトロルミネッセンス素子の陽極に使用さ

【0072】UV/オゾン洗浄後のITO基板は、理研 計器(株)製のフェルミ準位測定装置を用いて仕事関数 を測定される。その測定結果は、仕事関数5.2eVを示

【0073】次に、そのITO基板は、空気中で時間5m in放置された後、理研計器(株)製のフェルミ準位測定 装置FAC-1を用いて仕事関数を測定される。その測 定結果は、仕事関数5.2eVを示す。

【0074】比較例1の有機エレクトロルミネッセンス

#### 【0075】比較例2

比較例2は、従来技術である。比較例2は、UV/オゾ ン洗浄後空気中に60min放置されたITO基板を有機エ レクトロルミネッセンス素子の陽極に使用する以外、比 較例1と同様の工程で有機エレクトロルミネッセンス素 子を形成する。

【0076】UV/オゾン洗浄後空気中に60min放置さ れた I TO基板は、理研計器(株)製のフェルミ準位測 定装置FAC-1を用いて仕事関数を測定される。その

【0077】また、実施例2の有機エレクトロルミネッ センス素子は、印加電圧10V時に輝度70cd/m²を示した。 【0078】比較例3

比較例3は、特開平8-167479号公報に開示され ている従来技術である。比較例3は、ITO基板の処理 以外、実施例1と同様の工程で有機エレクトロルミネッ センス素子を形成する。

【0079】比較例1における1TO基板は、最初に有 機溶剤で洗浄される。洗浄されたITO基板は乾燥後、 周波プラズマ装置を用いて、処理時間15minで行われ る。上記処理の行われたITO基板が、有機エレクトロ ルミネッセンス素子の陽極に使用される。

【0080】酸素プラズマ処理後のITO基板は、理研 計器(株)製のフェルミ準位測定装置FAC-1を用い て仕事関数を測定される。その測定結果は、仕事関数5. 8eVを示す。

【0081】次に、そのITO基板は、空気中で時間5m in放置された後、理研計器(株)製のフェルミ準位測定 装置FAC-1を用いて仕事関数を測定される。その測 20 定結果は、仕事関数5.7eVを示す。

【0082】比較例3の有機エレクトロルミネッセンス 素子は、印加電圧10V時に輝度150cd/m²を示した。

【0083】比較例4

比較例4は、特開平8-167479号公報に開示され ている従来技術である。比較例4は、酸素プラズマ処理 後空気中に60min放置されたITO基板を有機エレクト ロルミネッセンス素子の陽極に使用する以外、比較例3 と同様の工程で有機エレクトロルミネッセンス素子を形 成する。

【0084】酸素ブラズマ処理後空気中に60min放置さ れたITO基板は、理研計器(株)製のフェルミ準位測 定装置FAC-1を用いて仕事関数を測定される。その 測定結果は、仕事関数5.3eVを示す。

\*【0085】また、比較例4の有機エレクトロルミネッ センス素子は、印加電圧10V時に輝度110cd/m²を示し た。

【0086】上記の結果から、本発明における透明電極 は、イオン注入処理直後に5.5eV以上の仕事関数を有す る。本発明における透明電極は、空気中に時間60min放 置された後でも5.5eV以上の仕事関数を有し、その仕事 関数はあまり変化しない。他に、比較例1,2に示され る従来技術において、透明電極の仕事関数は、5.5eV未 酸素プラズマ処理される。この酸素プラズマ処理は、高 10 満である。さらに、比較例3,4に示される従来技術に おいて、透明電極の仕事関数は、酸素プラズマ処理直後 と、酸素プラズマ処理後空気中に Smin放置された後では 5.5eV以上であるが、酸素プラズマ処理後空気中に60min 放置された後では5.5eV未満である。

> 【0087】本発明における透明電極は、高い仕事関数 を有するという効果を有する。また、本発明における透 明電極は、長時間空気中に放置しても仕事関数の変化が 少ないという効果を有する。さらに、本発明における透 明電極を使用した有機エレクトロルミネッセンス素子 は、高輝度で発光するという効果を有する。

[0088]実施例5~10

実施例5~10は、正孔輸送層の材料を変更する以外、 実施例2と同様の工程で有機エレクトロルミネッセンス 素子を形成する。

【0089】実施例5での正孔輸送層の材料は化学式 [化1]で表されるPTPDEKからなる。正孔輸送層 は、このPTPDEKを溶解した溶液を用いたスピンコ ート法によって形成される。形成された正孔輸送層は、 理研計器(株)製の表面分析装置AC-1を用いてイオン化 30 ポテンシャルを測定される。その測定結果はイオン化ポ テンシャル5.5eVを示す。また、実施例5の有機エレク トロルミネッセンス素子は、印加電圧10V時に輝度220cd /㎡を示した。

【化1】

【0090】実施例6での正孔輸送層の材料は化学式 [化2]で表されるPTPDEK2からなる。正孔翰送 層は、このPTPDEK2を溶解した溶液を用いたスピ ンコート法によって形成される。形成された正孔翰送層 は、理研計器(株)製の表面分析装置AC-1を用いてイオ

ン化ポテンシャルを測定される。その測定結果はイオン 化ポテンシャル5.4eVを示す。また、実施例6の有機エ レクトロルミネッセンス素子は、印加電圧10%時に輝度2 20cd/㎡を示した。

[{t2}

12

【0091】実施例7での正孔輸送層の材料は化学式 [化3]で表されるPTPDESからなる。正孔輸送層 は、このPTPDESを溶解した溶液を用いたスピンコ ート法によって形成される。形成された正孔輸送層は、 理研計器(株)製の表面分析装置AC-1を用いてイオン化\*

\*ポテンシャルを測定される。その測定結果はイオン化ポ テンシャル5.6eVを示す。また、実施例7の有機エレク トロルミネッセンス素子は、印加電圧10V時に輝度200cd /㎡を示した。

[化3]

【0092】実施例8での正孔輸送層の材料は化学式 [化4]で表されるPTPDES2からなる。正孔輸送 層は、このPTPDES2を溶解した溶液を用いたスピ ンコート法によって形成される。形成された正孔輸送層 は、理研計器(株)製の表面分析装置AC-1を用いてイオ※

※ン化ポテンシャルを測定される。その測定結果はイオン 化ポテンシャル5.4eVを示す。また、実施例8の有機エ レクトロルミネッセンス素子は、ED加電圧10V時に輝度2 30cd/㎡を示した。

【0093】実施例9での正孔輸送層の材料は化学式 は、このPTPDBPAを溶解した溶液を用いたスピン コート法によって形成される。形成された正孔輸送層 は、理研計器(株)製の表面分析装置AC-1を用いてイオ★

★ン化ポテンシャルを測定される。その測定結果はイオン [化5]で表されるPTPDBPからなる。正孔輸送層 40 化ポテンシャル5.5eVを示す。また、実施例9の有機エ レクトロルミネッセンス素子は、印加電圧10V時に輝度1 90cd/㎡を示した。 【化5】

$$\left( \begin{array}{c|c} & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & \\ & & & \\ & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & &$$

【0094】実施例10での正孔翰送層の材料は化学式 50 [化6]で表されるPTPDMAからなる。正孔翰送層

は、とのPTPDMAを溶解した溶液を用いたスピンコート法によって形成される。形成された正孔輸送層は、 理研計器(株)製の表面分析装置AC-1を用いてイオン化ポテンシャルを測定される。その測定結果はイオン化ポ\*

\* テンシャル5.5eVを示す。また、実施例5の有機エレクトロルミネッセンス素子は、印加電圧10V時に輝度170cd/㎡を示した。

14

[化6]

【0095】上記に示される実施例1から10及び比較 ※ [表1] 例1から4は、[表1]に示される。 ※

素子		正孔輸送層成膜		正孔翰送層		電子輸送層			果子特性	
	前処理	ITO処理直後 仕事関数(eV)	成膜まで の時間 (min)	成膜直後 仕事関数 (eV)	正孔輸送 性高分子	イオン化ポ テンシャル (eV)	電子輸送 性低分子	高分子化合物	蛍光物質	10V時の 輝度 (cd/m²)
比較例1	UV照射	5.2	5	5.2	PVK	5.9	PBD	ポリスチレン	クマリン6	_
比较例2	UV照射	5.2	60		PVK	5.9		ポリスチレン		80
比較例3	酸素プラズマ処理	5.8		5.7	PVK	5.9			クマリン6	70
比較例4	酸素プラズマ処理	5.8			PVK			ポリスチレン	クマリン6	150
実施例1	酸素イオン注入(A)		5		PVK	5.9		ポリステレン	クマリン6	110
実施例2	酸素イオン注入(A)	6	60	5,9		5.9		ポリスチレン	クマリン6	200
実施例3	酸素イオン注入(B)		5		PVK	5.9		ポリスチレン	クマリン6	190
実施例4	酸素イオン注入(B)			6	PVK	5.9		ポリスチレン	クマリン6	190
実施例5	酸素イオン注入(A)		60	5.9	PVK	5.9	PBD	ポリスチレン	クマリン6	190
実施例6	酸素イオン注入(A)		60	5.9	PTPDEK	5.5	PBD	ポリスチレン	クマリン6	220
実施例7			60	5.9	PTPDEK2	5.4	PBD	ポリスチレン	クマリン6	220
	酸素イオン注入(A)		60	5.9	PTPDES	5.6	PBD	ポリスチレン	クマリン6	200
実施例8	酸素イオン注入(A)		60	5.9	PTPDES2	5.4	PBD	ポリスチレン	クマリン6	230
実施例9	酸素イオン注入(A)		60	5.9	PTPDBPA	5.5	PBD	ポリスチレン	クマリン6	190
<b></b> 医施例10	酸率イオン注入(A)	6	60	5.9	PTPDMA	5.5	PBD	ポリスチレン	クマリン6	170

【0096】本発明における透明電極は、実施例5から 10で用いられている正孔輸送層の材料のイオン化ポテンシャルよりも高い仕事関数を有する。また、本発明に 30 おける透明電極は、酸素イオン注入後60min空気中に放置された後であっても、実施例5から12で用いられている正孔輸送層の材料のイオン化ポテンシャルよりも高い仕事関数を有する。このことから、本発明における透明電極を用いて形成された有機エレクトルミネッセンス素子は、正孔輸送層への正孔の注入を容易にするという効果を有する。

【0097】実施例11を以下に示す。実施例11では、陽極/バイボーラ発光層/陰極からなる有機エレクトロルミネッセンス素子が形成される。

【0098】陽極には、酸素イオン注入後空気中に60min放置されたITO基板が用いられる。この陽極は、実施例2で用いられている陽極と同じものである。

【0099】次に、この陽極上にバイボーラ発光層を形成する。以下にバイボーラ発光層の形成工程を示す。バイボーラ発光層の材料は、ボリ(2ーメトキシ、5ー(2'ーエチルーへキシルオキシ)ー1、4ーフェニレンピニレン(MEH-PPV)である。MEH-PPVのイオン化ボテンシャルは5.2eVである。ここで、MEH-PPVは化学式 [化7]で表される。

【化7】

MEH-PPVを溶媒に溶解した溶液を使用したスピンコート法によって、正孔注入層上に厚さ100nmのパイポーラ発光層を形成する。

【0100】最後に陰極を形成する。Caを陰極材に使 40 用した蒸着法を用いてバイボーラ発光層上に陰極を形成 する。

【0101】実施例10で形成された有機エレクトロルミネッセンス素子は、印加電圧5wの時に輝度1,000cd/m²で発光した。

【0102】次に、比較例5を以下に示す。比較例5 は、陽極以外、実施例11と同様にして形成された有機 エレクトロルミネッセンス素子である。

【0103】陽極には、UV照射後空気中にSmin放置されたITO基板が用いられる。この陽極は比較例1で用いられているものと同じである。

【0104】比較例5で形成された有機エレクトロルミ ネッセンス素子は、印加電圧5Vの時に輝度960cd/m²で発 光した。また、この有機エレクトロルミネッセンス素子 は、輝度1,000cd/m²で発光させるために印加される電圧 値は5.2Vであった。

【0105】実施例12を以下に示す。実施例12で は、陽極/バイポーラ発光層/陰極からなる有機エレク トロルミネッセンス素子が形成される。

【0106】陽極には、酸素イオン注入後空気中に60mi n放置されたITO基板が用いられる。この陽極は、実 施例2で用いられている陽極と同じものである。

【0107】次にバイポーラ発光層を形成する。バイボ ーラ発光層の材料はポリ (フルオレンーチオフェン) 共 重合体である。このポリ (フルオレンーチオフェン) 共 重合体のイオン化ポテンシャルは5.8eVである。こと で、ポリ(フルオレンーチオフェン) 共重合体は、化学 式[化8]で示される。

【化8】

$$\begin{array}{c}
\begin{pmatrix}
C \\
C_8 \\
H_{17} \\
C_8
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
C_8 \\
C_8$$

ポリ(フルオレン-チオフェン)共重合体10mgを溶媒に 溶解した溶液を用いたスピンコート法によって、陽極上 に厚さ100mのバイボーラ発光層を形成する。

【0108】最後に陰極を形成する。Caを陰極材に使 用した蒸着法を用いてバイボーラ発光層上に陰極を形成 30 する。

【0109】実施例17で形成された有機エレクトロル ミネッセンス素子は、印加電圧10Vの時に輝度226cd/m² で発光した。また、との有機エレクトロルミネッセンス 素子は、輝度100cd/㎡で発光させるために印加される電 圧値は9.1Vであった。

【0110】次に、比較例6を以下に示す。比較例6 は、陽極以外、実施例12と同様にして形成された有機 エレクトロルミネッセンス素子である。

【0111】陽極には、UV照射後空気中に5min放置さ れたITO基板が用いられる。この陽極は比較例1で用 いられているものと同じである。

【0112】比較例6で形成された有機エレクトロルミ ネッセンス素子は、印加電圧10Vの時に輝度125cd/㎡で 発光した。また、との有機エレクトロルミネッセンス素 子は、輝度100cd/m²で発光させるために印加される電圧 値は9.8Vであった。

【0113】実施例11と比較例5から、バイポーラ発 光層の材料のイオン化ポテンシャルが5.2eVの場合、本 発明における透明電極を用いて形成された有機エレクト 50

ルミネッセンス素子の方が、従来技術による透明電極を 用いて形成された有機エレクトルミネッセンス素子より も少し高輝度で発光する。また、実施例12と比較例6 から、バイポーラ発光層の材料のイオン化ポテンシャル が5.8eVの場合、本発明における透明電極を用いて形成 された有機エレクトルミネッセンス索子の方が、従来技 術による透明電極を用いて形成された有機エレクトルミ ネッセンス素子よりも2倍近く高輝度で発光する。この ことから、本発明における透明電極を用いて形成された 10 有機エレクトルミネッセンス素子は、バイボーラ発光層 への正孔の注入を容易にするという効果を有する。特に バイポーラ発光層の材料のイオン化ポテンシャルの値が 大きいほど、上記に示すバイボーラ発光層への正孔の注 入を容易にする効果が大きい。

16

#### [0114]

【発明の効果】本発明における透明電極は、イオン注入 処理直後に5.5eV以上の仕事関数を有する。また、本発 明における透明電極は、空気中に時間60min放置された 後でも5.5eV以上の仕事関数を有し、その仕事関数はあ 20 まり変化しない。

【0115】本発明における透明電極は、5.5eV以上の 仕事関数を有するという効果を有する。

【0116】また、本発明における透明電極は、空気中 に時間60min放置されても5.5eV以上の仕事関数を有し、 仕事関数の変化が少ないという効果を有する。

【0117】さらに、本発明における透明電極を使用し た有機エレクトロルミネッセンス素子は高輝度で発光す るという効果を有する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明における透明電極を示す。

【図2】イオン注入装置を示す。

【図3】本発明における有機エレクトロルミネッセンス 素子を示す。

【符号の説明】

- 1 透明基板
- 2 透明導電膜
- 11 ガス導入部
- 12 髙周波プラズマ発生装置
- 13 引き出し電極
- 13a 第1の電位
  - 14 加速電極
  - 14a 第2の電位
  - 15 抑制電極
  - 16 接地電極
  - 16a 接地電位
  - 17 絶縁ガラス
  - 21 透明電極
  - 22 発光層
  - 23 陰極

【図1】 【図2】 -2 透明導電膜 -1 透明基板 [図3] -22発光層 -21透明電極 16a 接地電位

## フロントページの続き

(72)発明者 相川 孔一郎

埼玉県狭山市新狭山1丁目10番地1 ホン

ダエンジニアリング株式会社内

(72)発明者 小松崎 明広

埼玉県狭山市新狭山1丁目10番地1 ホン

ダエンジニアリング株式会社内

(72)発明者 島田 陽一

埼玉県狭山市新狭山 1 丁目10番地 1 ホン ダエンジニアリング株式会社内

Fターム(参考) 3K007 AB02 AB18 CA01 CB01 DA01

DB03 EB00

4K029 BA32 BC09 BD00 CA10 DE02